

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06166730 A**

(43) Date of publication of application: **14.06.94**

(51) Int. Cl.

C08F299/00

C08F 2/18

(21) Application number: **04345601**

(22) Date of filing: **01.12.92**

(71) Applicant: **TOAGOSEI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **TSUDA TAKASHI
KOJIMA SHIRO**

**(54) PRODUCTION OF GRAFT COPOLYMER BY
SUSPENSION POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject graft copolymer by a stable suspension polymerization of a macromonomer and other radical-polymerizing monomers in an aq. medium.

CONSTITUTION: A graft copolymer is produced by a suspension polymerization of a macromonomer free of quat. ammonium salt and quat. phosphonium salt and other radical-polymerizing monomers in an aq. medium. The macromonomer is obtained by reacting a vinyl

polymer having a carboxylic group at one end with a compound having a glycidyl group and a radical-polymerizing group in one molecule in the presence of a catalyst consisting of a quat. ammonium salt or a quat. phosphonium salt.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166730

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4 J		
2/18	MB J	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-345601

(22)出願日 平成4年(1992)12月1日

(71)出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 津田 隆

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(72)発明者 児島 史郎

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内

(54)【発明の名称】 懸濁重合法によるグラフトコポリマーの製造方法

(57)【要約】

【目的】 マクロモノマーとその他のラジカル重合性単量体を水性媒体中で、安定に懸濁重合させる方法の提供。

【構成】 下記マクロモノマーおよびその他のラジカル重合性単量体を水性媒体中で懸濁重合させるに際し、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が除去された前記マクロモノマーを用いることを特徴とする懸濁重合法によるグラフトコポリマーの製造方法。マクロモノマー：四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を触媒として、分子の片末端にカルボキシル基を有するビニル重合体と、グリシジル基およびラジカル重合性基を併せ有する化合物とを反応させて得られるマクロモノマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記マクロモノマーおよびその他のラジカル重合性単量体を水性媒体中で懸濁重合させるに際し、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が除去された前記マクロモノマーを用いることを特徴とする懸濁重合法によるグラフトコポリマーの製造方法。

マクロモノマー：四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を触媒として、分子の片末端にカルボキシル基を有するビニル重合体と、グリシジル基およびラジカル重合性基を併せ有する化合物とを反応させて得られる、分子の片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性懸濁重合法によるグラフトコポリマーの製造方法に関するものであり、本発明によって得られるグラフトコポリマーは、粘着剤および成形材料として好適である。

【0002】

【従来技術およびその問題点】 高分子材料の機能化等に利用されるグラフトコポリマーの合成法の一つとして、重合体分子の片末端に重合性基を有する高分子量単量体（一般的にマクロモノマーと称される）を用い、それと他の低分子量単量体を共重合させる方法が知られており、この方法によれば、マクロモノマーの重合体部分を枝ポリマーとし、他の低分子量単量体からなる重合体を幹ポリマーとするグラフトコポリマーが得られる。

【0003】 上記合成法におけるマクロモノマーとしては、リビング重合によって得られるリビングポリマーの活性末端を、ビニル基等の重合性基を有する化合物でキャッピングする方法によって合成されるか、またはラジカル連鎖移動法によって得られる片末端にカルボキシル基を有する重合体と、エポキシ基およびエチレン性不飽和結合を有する化合物を、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩の存在下に反応させる方法（以下ラジカル連鎖移動法という）によって合成されるマクロモノマーが通常使用されていた。

【0004】 ラジカル連鎖移動法によるマクロモノマーは、その骨格となる重合体部分を構成する単量体として、リビング重合性のない単量体も使用することができるため、その種類が豊富で、また合成法も簡便であるという長所を有している。該マクロモノマーを有機溶剤中で他の低分子量単量体と共重合させて得られるグラフトコポリマー溶液は、塗料および接着剤等として広範囲に使用されている。しかしながら、ラジカル連鎖移動法によるマクロモノマーおよび他の低分子量単量体を水性懸濁重合により共重合させようとすると、水中に分散させた重合性粒子のブロッキングが起こり、安定な重合ができないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記ラジカル連鎖移動法によるマクロモノマーおよび他の低分子量単量体を水性懸濁重合により、ブロッキングを発生させることなく安定に共重合させる方法を提供することを目的とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、上記懸濁重合によるグラフトコポリマーの製造において使用されるマクロモノマー中に含まれる、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が、懸濁重合における重合性粒子の分散安定性に悪影響を及ぼしていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、下記マクロモノマーおよびその他のラジカル重合性単量体を水性媒体中で懸濁重合させるに際し、四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が除去された前記マクロモノマーを用いることを特徴とする懸濁重合法によるグラフトコポリマーの製造方法である。

20 マクロモノマー：四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を触媒として、分子の片末端にカルボキシル基を有するビニル重合体（以下プレポリマーという）と、グリシジル基およびラジカル重合性基を併せ有する化合物とを反応させて得られる、分子の片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマー。

【0008】 以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明におけるマクロモノマーの出発物質となるプレポリマーとしては、数平均分子量が1,000～20,000の直鎖状重合体が好ましく、それを構成する好ましい単量体としては、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、スチレン等のビニル芳香族化合物、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリルおよびN-フェニルマレイミド等が挙げられ、これらの単量体は単独であるいは2種以上併用して使用することができる。

【0009】 プレポリマーは、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸等のカルボキシル基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下に、上記ビニル単量体を有機溶剤中で、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を用いラジカル重合させる方法によって合成される。重合用に使用される有機溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルイソブチルケトンおよびイソプロピルアルコール等が挙げられる。

【0010】 上記プレポリマーと反応させるグリシジル基およびラジカル重合性基を併せ有する化合物（以下重合性基導入化合物という）としては、メタクリル酸グリ

シジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0011】プレポリマーと重合性基導入化合物の反応は、前記ラジカル重合によって得られるプレポリマー有機溶剤溶液中で行われ、該溶液中に重合性基導入化合物および以下に説明する四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を触媒として加え、60～140℃で3～16時間反応させることにより、マクロモノマーが得られる。四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリメチルセチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリフェニルブチルホスホニウムブロミドおよびテトラブチルホスホニウムブロミド等が使用される。

【0012】触媒の好ましい使用量は、プレポリマー100重量部当たり、0.5～4重量部であり、活性の高いトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドまたはテトラブチルホスホニウムブロミドを用いる場合には、0.5～1.5重量部が好ましく、それら以外の四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩では、2～4重量部が好ましい。斯くして得られるマクロモノマー溶液中には、マクロモノマーを基準にして、通常0.5～4重量%の四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が含まれている。

【0013】本発明においては、上記マクロモノマー溶液から有機溶剤を除去して得られるマクロモノマーと、他のラジカル重合性単量体を水性懸濁重合により共重合させるが、共重合させる前に、該マクロモノマーに含まれる四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を除去する必要がある。マクロモノマーから四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩を除去する方法としては、上記マクロモノマー溶液を純水または水溶性塩の水溶液によって水洗する方法が好ましい。

【0014】マクロモノマー溶液の好ましい水洗方法は、疎水性有機溶液の水洗の際に普通に採用される方法すなわち分液ロート等の容器中有機溶液と水を混合させた後、液々分離させる方法である。洗浄水としては、前記のとおり、純水または水溶性塩の水溶液が使用でき、水溶性塩の水溶液を使用する場合の塩の濃度としては、20重量%以下であることが好ましい。水溶性塩は、洗浄水の比重を大きくさせて、液々分離を容易にするために用いられ、具体的には、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、塩化リチウム、硫酸リチウムおよび硝酸リチウム等が挙げられ、好ましくは、塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムであり、特に好ましくは、硫酸ナトリウムである。

【0015】上記水洗方法において、マクロモノマー溶液と洗浄水との好ましい比重差は、0.05以上である。

比重差が0.05以下では有機層と水層の分離速度が遅い。上記の水洗操作を1回行くと、通常マクロモノマー溶液中の四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩の90%程度が除去でき、2回繰り返すと、ほぼ100%除去できる。

【0016】上記方法によって四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩が除去されたマクロモノマー溶液は、さらに減圧蒸留またはスプレー乾燥等の方法によって、有機溶剤が除去され、水性懸濁重合用のマクロモノマーが得られる。懸濁重合に用いられるマクロモノマー中の四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩の濃度は、マクロモノマーの重量を基準にして、0.1重量%以下が好ましく、さらに好ましくは0.05重量%以下である。

【0017】上記マクロモノマーと共重合させる他のラジカル重合性単量体としては、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等が挙げられる。好ましくは、常温液体でかつ水不溶性の性質を有する、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレンおよび(メタ)アクリル酸アルキルである。

【0018】本発明におけるマクロモノマーと上記ラジカル重合性単量体の好ましい使用割合は、マクロモノマー5～50重量%で他のラジカル重合性単量体50～95重量%である。マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体からなる単量体混合物中の四級アンモニウム塩または四級ホスホニウム塩の好ましい濃度は、0.03重量%以下である。該濃度が0.03重量%を超えると、懸濁重合が不安定になり易い。

【0019】懸濁重合で使用される分散剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムおよび無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体の高分子化合物、ならびにカルシウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄またはコバルトの燐酸塩が挙げられる。分散剤の使用量は、マクロモノマーと低分子量単量体を合わせた単量体混合物の合計量を基準にして、0.1～5重量%が好ましい。本発明においては、上記分散剤と共に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムオクチルスルファート、ナトリウムスルホコハク酸またはアルカリラウリルスルファート等の界面活性剤を適量併用しても良い。

【0020】重合開始剤としては、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーオクトエートまたはアゾビスイソブチロニトリル等が使用でき、重合温度としては30～100℃が適当である。重合の操作手順としては、重合容器内に水、分散剤および界面活性剤を仕込んでお

き、次に単量体混合物に重合開始剤を溶解した溶液を添加し、攪拌により微細な懸濁粒子を形成させた後、液温を重合温度に上げるのが好ましい。重合時間は、通常3～10時間である。

【0021】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して、本発明についてさらに具体的に説明する。なお、各例に記載の「部」はすべて「重量部」である。

【実施例1】ラジカル連鎖移動法によって合成された以下のマクロモノマーの45%トルエン溶液を使用した。

ポリメタクリル酸メチル型マクロモノマー

重合性基：メタクリロイル基

数平均分子量：5,500

四級アンモニウム塩（トリエチルベンジルアンモニウムクロリド）の含有量：0.9重量%（マクロモノマー固形分基準）

【0022】上記マクロモノマーの45%トルエン溶液100部当たり、硫酸ナトリウムの15%水溶液50部添加して、得られた混合液を分液ロートで30分振って混合した後、一夜間静置した。有機層と水層に分液して、水層中のハロゲンイオン濃度を滴定によって測定することにより、有機層側に残存する四級アンモニウム塩の量を算出すると、その濃度はマクロモノマーを基準にして0.072重量%であった。有機層を減圧蒸留して溶剤を除去し得られた固体状マクロモノマーを粉碎して、*

*粉末状マクロモノマーを得、これを以下の水性懸濁重合に供した。

【0023】攪拌機、還流冷却器及び温度計を取りつけたガラスフラスコに、蒸留水300部、磷酸カルシウム2.5部、マクロモノマー30部、スチレン60部、メタクリル酸グリシジル10部およびアゾビスイソプロピロニトリル1.5部を仕込んで80℃に昇温し、5時間重合させた。ここで、マクロモノマーを含む単量体混合物に含まれる四級アンモニウム塩の量は、0.022重量%である。得られた重合体粉末を乾燥後、10メッシュのふるいで粗大粒子を分け、該粒子の重量割合を求めた結果は、2.2%であった。

【0024】

【比較例1】四級アンモニウム塩を含有する上記ポリメタクリル酸メチル型マクロモノマーのトルエン溶液を、そのまま減圧蒸留して、粉末状のマクロモノマーを得た後、実施例1と同様な操作により、水性懸濁重合を行った。得られた重合体粉末中には、粗大粒子が11%含まれていた。

20 【0025】

【発明の効果】本発明によれば、マクロモノマーと他の低分子量単量体からなる重合性分散粒子が水分散安定性に優れ、水性懸濁重合により粗大粒子の含有量の少ないグラフトコポリマーを得ることができる。